

Polyolefin resin compsn. - contg. as nucleating agent an amino acid, imido-acid, or a pyridine-, quinoline-, or acridine-carboxylic acid

Patent Assignee: M & T CHEM INC (METT)

Inventor: FILLON B; MEUNIER G; RANCEZE D; THIERRY A; WITTMANN J C

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
FR 2656620	A	19910705	FR 9046	A	19900104		199137 B

Priority Applications (No Type Date): FR 9046 A 19900104

Abstract (Basic): FR 2656620 A

Conspn. (I) comprise (A) synthetic polyolefin resin (B) one amino acid, imido acid, pyridinecarboxylic acid, quinolinecarboxylic acid, or acridinecarboxylic acid.

(A) is homo- or co-polymer of 2-6C alpha-olefin, partic. propylene homopolymer or ethylene-propylene copolymer, partic. contg. 0.5-30, esp. 1-5, mol.% ethylene. (B) is amino acid of formula (1) R, R' each = H, opt. branched aliphatic hydrocarbon gp. of max. 20 C, opt. substd. by amino, carboxy, OH, phenyl, halogen or OH-substd. phenyl, or cyclohexyl, with proviso that R' can also denote gp. of formulae (II)-(VIII).

ADVANTAGE - (B) are highly effective nucleating agents for promoting higher transparency, improving certain mechanical properties,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) **RÉPUBLIQUE FRANÇAISE**
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 656 620

(21) N° d'enregistrement national :

90 00046

(51) Int Cl³ : C 08 L 23/02; C 08 K 5/16, 5/34

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 04.01.90.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 05.07.91 Bulletin 91/27.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : *M & T CHEMICALS Inc. — US.*

(72) Inventeur(s) : *Thierry Annette, Wiltmann Jean-
Claude, Fillon Bertrand, Meunier Gilles et Ranceze
Dominique.*

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : *Atochem - Poisson Pierre Département
Propriété Industrielle .*

(54) Composition de résine synthétique polyoléfinique contenant un agent nucléant.

(57) L'invention concerne une composition de résine syn-
thétique contenant un composé choisi dans le groupe
constitué par des amino-acides, des imido-acides et des
acides pyridine-, quinoléine- et acridine-carboxyliques.

COMPOSITION DE RESINE SYNTHETIQUE POLYOLEFINIQUE
CONTENANT UN AGENT NUCLEANT

La présente invention concerne des compositions de résine synthétique polyoléfinique contenant au moins un composé organique susceptible d'augmenter la température de cristallisation des polymères oléfiniques.

On sait que les polymères oléfiniques présentent une structure cristalline qui leur confère certaines propriétés optiques et mécaniques particulières très appréciées dans de nombreuses applications industrielles (emballage, flaconnage...).

Ces propriétés dépendent dans une large mesure de la microstructure du polymère.

On sait que l'emploi de certains agents dits "de nucléation" tels que la silice ou les sels de sodium et de lithium de l'acide benzoïque favorisent une microstructure uniforme parce qu'ils modifient les dimensions des sphérolites qui se forment lors de la cristallisation d'une polyoléfine portée au voisinage de son point de fusion.

Ces agents nucléants ont la faculté de créer des germes de cristallisation supplémentaires au cours du refroidissement du polymère.

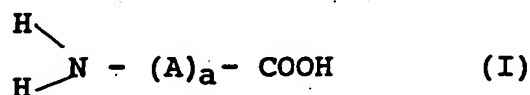
Cette augmentation des germes de cristallisation produit un plus grand nombre de sphérolites ce qui entraîne une réduction des dimensions de celles-ci et permet d'augmenter la température de cristallisation de la polyoléfine.

Ceci entraîne un certain nombre d'avantages tels que meilleure transparence, augmentation de certaines propriétés mécaniques et cadences de production augmentée.

Il a maintenant été trouvé des compositions de résines polyoléfiniques contenant au moins un composé organique choisi dans le groupe constitué par des amino-acides, des imido-acides et des acides pyridine-, quinoléine- et acridine-carboxyliques.

S'agissant des amino-acides, les composés utilisés dans la présente invention sont de préférence choisis dans le groupe constitué par :

1 - les amino-acides de formule



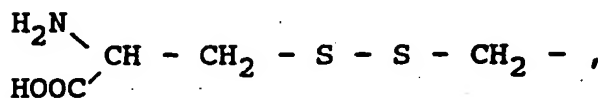
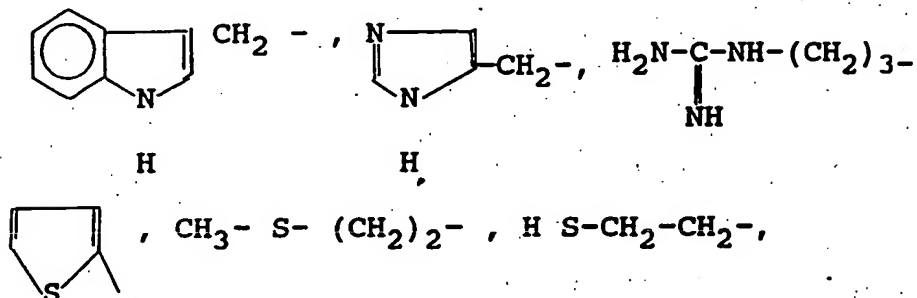
dans laquelle :

- A représente

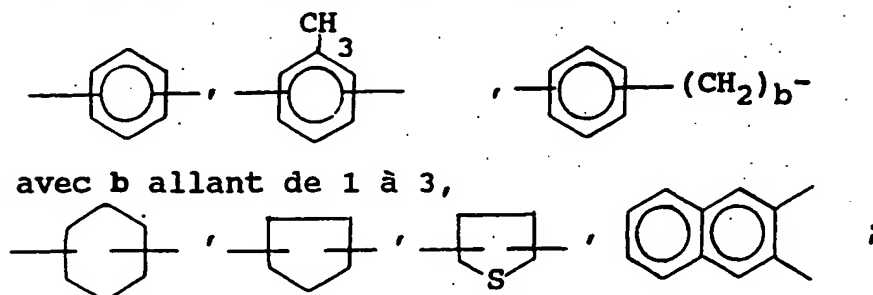
i/ un reste hydrocarboné divalent de structure



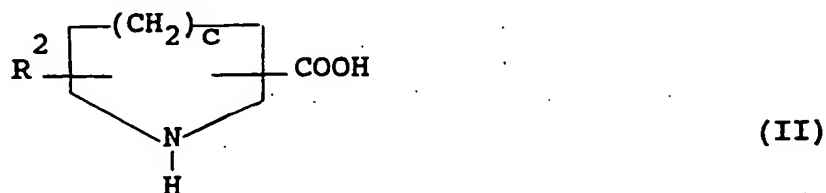
ou différents représentent des atomes d'hydrogène, des radicaux hydrocarbonés aliphatiques linéaires ou ramifiés ayant jusqu'à 20 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupements amino, carboxy, hydroxy, phényles ces derniers pouvant être substitués par des halogènes ou des groupements hydroxy ; des radicaux phényles, des radicaux cyclohexyles, R¹ pouvant également représenter l'un des groupements :



ou ii/ un radical divalent de formule :

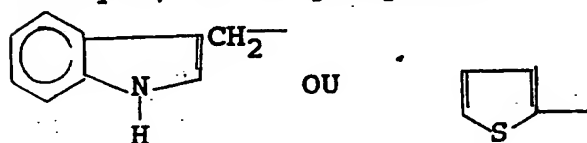


- a est un nombre entier allant de 1 à 12 ;
- 2 - les amino-acides de formule



dans laquelle R^2 a la même signification que R ou R^1 et c est un nombre entier allant de 0 à 2.

Parmi les composés de formule (I), on préfère ceux dans lesquels R représente un hydrogène ou un radical phényle, R^1 représente un radical phényle, benzyle, cyclohexyle, hydroxybenzyle, ou un groupement

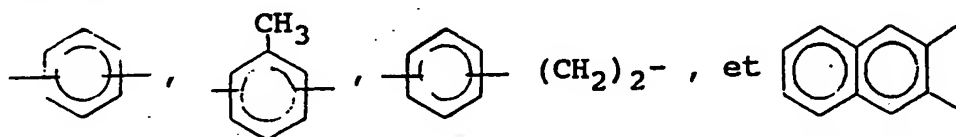


et a = 1.

Parmi les composés de formule (I) on citera plus particulièrement :

- la DL 2-phénylglycine
- la diphénylglycine
- la DL-phénylalanine
- la tyrosine
- le DL-tryptophane
- l'acide DL α -amino-2 thiophénoacétique

S'agissant des produits de formule (I) dans laquelle A représente un radical divalent de formule



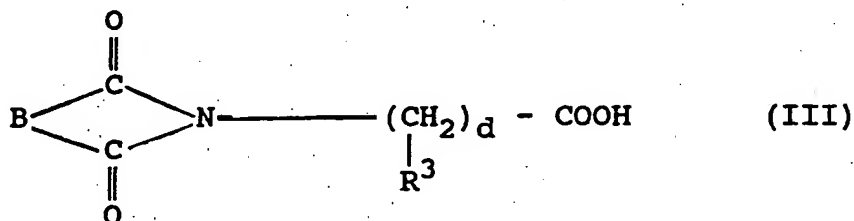
on citera plus particulièrement l'acide paraaminobenzoïque, l'acide méthyl-3 amino-2 benzoïque, le paraaminophényl propionique, l'acide amino-3 naphtoïque-2.

Parmi les composés de formule (II) on préfère ceux dans lesquels R^2 représente un hydrogène et c allant de 0 à 1.

Parmi les composés de formule (II) on citera plus particulièrement :

- l'acide DL-pyrrolidine-carboxylique-2 (la DL-proline),
- l'acide pipéridine-carboxylique-3 (l'acide nipécotique),
- l'acide pipéridine-carboxylique-4 (l'acide isonipécotique)
- l'acide pipéridine-carboxylique-2 (l'acide pipécolique).

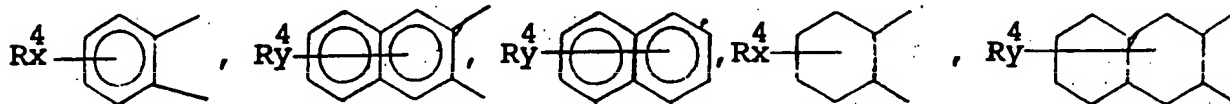
S'agissant des imido-acides, les composés de la présente invention sont de préférence choisis parmi les composés de formule :



dans laquelle R^3 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié et ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cyclohexyle ;

d est un nombre entier allant de 1 à 12,

B représente un radical divalent de formules :



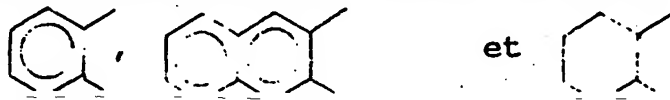
dans lesquelles R^4 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène ;

x est un nombre entier allant de 1 à 4,

y est un nombre entier allant de 1 à 6.

Quand x et y sont > 1 , les différents radicaux représentés par R^4 peuvent être identiques ou différents.

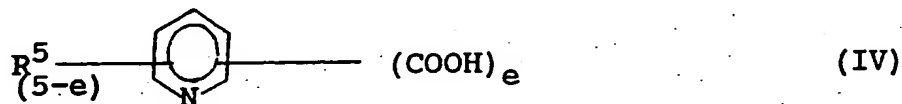
Parmi les composés de formule (III) on préfère ceux dans lesquels R^3 et R^4 représentent des atomes d'hydrogène, d est égal à 1 et B représente un radical divalent tel que



Parmi ces produits, on citera plus particulièrement :

- la phtaloylglycine
- l'hexahydrophtaloylglycine
- la naphtoylglycine.

S'agissant des acides pyridine-carboxyliques les composés de l'invention sont choisis parmi les composés de formule :



dans laquelle R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, benzyle, cyclopentyle, cyclohexyle, ou encore un atome d'halogène, un hydroxy, un groupement amino,

e est un nombre entier allant de 1 à 5, les différents radicaux représentés par R^5 lorsque $(5 - e)$ est > 1 pouvant être identiques ou différents.

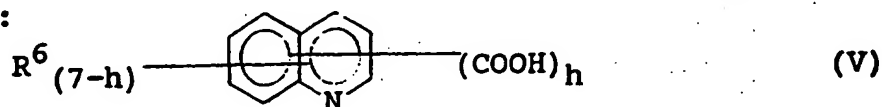
Parmi les composés de formule (IV) on préfère ceux dans lesquels R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un groupement amino, un hydroxy, un atome de chlore et e un nombre entier allant de 1 à 3.

A titre d'illustration des composés de formule (IV) on citera plus particulièrement :

- l'acide pyridine-carboxylique-2 (acide picolique),
- l'acide pyridine-carboxylique-3 (acide nicotinique),
- l'acide pyridine-carboxylique-4 (acide isonicotinique),
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,3 (acide quinoléique),
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,4 (acide lutidique),
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,5 (acide isocinchomérique),
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,5 (acide dipicolique),
- l'acide pyridine-tricarboxylique-2,4,5 (acide berbérique),
- l'acide amino-2 nicotinique,

- 1'acide dihydroxy-2,6 isonicotinique (acide citrazinique),
- 1'acide méthyl-2 pyridine-carboxylique-3,
- 1'acide hydroxy-2 nicotinique,
- 1'acide chloro-3 isonicotinique,
- 1'acide chloro-2 nicotinique.

S'agissant des acides quinoléine-carboxyliques, les composés de l'invention sont choisis parmi les composés de formule :



dans laquelle R^6 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un groupement hydroxy, h est un nombre entier allant de 1 à 3, les radicaux représentés par R^6 pouvant être identiques ou différents, lorsque $(7-h)$ est supérieur à 1.

Parmi les composés de formule (V), on préfère ceux dans lesquels R^6 est un hydrogène, un radical méthyle ou un radical hydroxy, h est un nombre entier égal à 1 ou 2.

Parmi les composés de formule (V) on citera plus particulièrement :

- 1'acide quinoléine-carboxylique-4 (acide cinchoninique),
- 1'acide quinoléine-carboxylique-3
- 1'acide quinoléine-carboxylique-2 (acide quinaldique),
- 1'acide méthyl-2 quinoléine-carboxylique-3,
- 1'acide quinoléine-dicarboxylique-2,3 (acide acridique),
- 1'acide hydroxy-4 quinoléine-carboxylique-2 (acide kynurénique),
- 1'acide hydroxy-2 quinoléine-carboxylique-3.

S'agissant des acides acridine-carboxyliques, les compo-

sés de l'invention sont choisis parmi les composés de formule :



dans laquelle R⁷ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 6 atomes de carbone, un radical phényle, un groupement hydroxy.

Parmi les composés de formule (VI) on préfère ceux dans lesquels R⁷ représente un atome hydrogène ou un radical méthyle. On citera plus particulièrement l'acide acridine-carboxylique-9.

L'invention concerne l'application de composés tels que de formule (I) à (VI) comme agents nucléants qui augmentent la température de cristallisation (T_c) des résines synthétiques polyoléfiniques et plus particulièrement des polypropylènes.

L'augmentation de la température de cristallisation est la différence entre la température de cristallisation de la composition de résine polyoléfinique contenant un agent nucléant et la température de cristallisation de la composition de résine polyoléfinique sans agent nucléant étant entendu que la composition résine polyoléfinique a été portée au voisinage de son point de fusion.

Par polyoléfine on désigne présentement tous les polymères de monooléfine qui répondent à la formule CH₂ = CH-W dans laquelle W représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné substitué ou non ayant un nombre de carbone allant de 1 à 10.

A titre d'illustration des polyoléfines on citera plus particulièrement les homopolymères de l'éthylène, du propylène et du butène-1, les copolymères d'éthylène et de propylène ayant une proportion molaire d'éthylène compris entre 0,5 et 30 % en poids et de préférence entre 1 et 5 %.

Les composés selon l'invention sont incorporés avantageusement entre 0,05 % et 5 % en poids par rapport à la résine polyoléfinique et de préférence entre 0,5 % et 2,5 %.

Les compositions de résines synthétiques polyoléfiniques contenant les agents nucléants de formule (I) à (VI) présentent une augmentation de température de cristallisation comprise entre 20°C et 40°C. Cette forte augmentation de température de cristallisation peut être obtenue par l'incorporation de faibles quantités d'agents nucléants, ce qui permet d'obtenir des compositions de résines synthétiques polyoléfiniques et en particulier des résines de polypropylène ayant une transparence équivalente voire améliorée par rapport au polypropylène sans agent nucléant.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs composés de formule (I) à (VI) associés ou non à d'autres agents nucléants connus tels que le dibenzylidène sorbitol.

Les compositions selon l'invention peuvent renfermer également d'autres additifs tels que des pigments, des colorants, des stabilisants vis à vis des rayons ultraviolets, des agents de démoulage, des stabilisants contre la dégradation thermique, des ignifugeants et/ou des charges.

En particulier ces compositions peuvent renfermer des fibres de verre dans le but d'améliorer la rigidité de la résine polyoléfinique.

Les compositions de résine polyoléfinique selon l'invention peuvent être préparées par exemple en mélangeant à sec les granulés de polymère, un ou plusieurs composés selon l'invention, ainsi éventuellement que les divers additifs et charges précités à température ambiante pendant une durée qui peut atteindre 1 heure.

Ce mélange à sec est avantageusement suivi d'un malaxage pour obtenir une bonne dispersion des additifs à une température pouvant être comprise entre 190°C et 230°C puis moulé, par exemple par injection à une température généralement de l'ordre de 210°C à 250°C.

Selon une autre variante, le polymère est dissout avec l'agent nucléant dans un solvant organique généralement aromatique tel que le paraxylène, à une concentration qui peut être de l'ordre de 5 %, à une température pouvant être comprise entre 110 et 130°C de préférence voisine de 120°C.

La solution obtenue est refroidie. Le gel qui en résulte peut être lyophilisé, le mélange obtenu étant fondu dans un moule à une température au moins égale à 200°C.

L'exemple suivant illustre l'invention.

EXEMPLE

Préparation de la composition selon l'invention

On prépare des mélanges homogènes à partir des composés de formules (I) à (VI) selon deux variantes.

Les pourcentages indiqués sont exprimés en poids par rapport à la composition polyoléfinique.

Variante 1

On mélange à sec pendant 10 minutes à température ambiante :

- une poudre d'un copolymère propylène-éthylène ayant une proportion molaire d'éthylène égale à 3 % et ayant un indice de fluidité de 2 g/10 mn (charge 2,16 kg à 230°C)
- 0,05 % de tris(ditert-butyl-2,4)phophite
- 0,05 % de tétrakis[ditert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl-3 propionyloxyméthyl]
- 0,5 % de stéarate de calcium
- x % d'un composé de formule I, II, III, IV, V ou VI selon l'invention.

On alimente ensuite avec ce mélange une extrudeuse ayant le profil de température suivant :

190°C - 200°C - 210°C - 220°C - 230°C et une température de filière de 230°C.

Les granulés obtenus sont moulés par injection à 230°C en éprouvettes pour effectuer les mesures de température de cristallisation.

Celle-ci sont effectuées par analyse calorimétrique différentielle sur un appareil type DSC 2C de Perkin Elmer.

La vitesse de refroidissement est de 80°C/mn.

Les résultats sont consignés dans le tableau 1 ci-après.

T_c désigne la température de cristallisation de la composition contenant les agents nucléants de formule I à VI conformément à l'invention et de la composition témoin.

TABLEAU 1

ESSAI	AGENT NUCLEANT	CONCENTRATION & en poids par rapport à la composition (x)	Tc °C
Témoin (copolymère de propylène-éthylène 3 & molaire)	-	-	95,1
1	Phthaloylglycine	0,1	108,4
2	"	0,4	115,3
3	"	0,5	114,7
4	hexahydrophtha- loylglycine	0,4	108,5

Variante 2

Les granulés d'un copolymère propylène-éthylène ayant une proportion molaire d'éthylène égale à 3 % et ayant un indice de fluidité de 2 g/10 mn (charge 2,16 kg à 230°C) et x % d'un composé de formule I à VI selon l'invention, sont dissous dans le paraxylène, pendant 3 heures à 120°C.

La solution refroidie dans un bain de glace forme un gel qui est lyophilisé pendant 24 heures (élimination du paraxylène).

Le mélange polymère-agent nucléant obtenu est ensuite fondu à 200°C dans un moule sous pression réduite pour former après refroidissement un film d'environ 100 μ m d'épaisseur.

A partir de ce film on réalise des éprouvettes circulaires de diamètre égal à 6 mm à l'aide d'un emporte pièce.

Les températures de cristallisation seront mesurées sur ces éprouvettes selon les conditions de la variante 1.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

ESSAI	AGENT NUCLEANT	CONCENTRATION & en poids par rapport à la composition (x)	Tc °C
<u>Témoin</u> (copolymère de propylène-éthylène 3 & molaire)	-	-	89
5	Phthaloylglycine	0,3	125,5
6	"	0,5	128,5
7	"	1	129,8
8	acide cinchoninique	0,5	126,4
9	DL-2-phénylglycine	0,5	123,4
10	Diphenylglycine	0,5	124,2
11	acide quinoleine- carboxylique-3	0,5	124

TABLEAU 2 (suite)

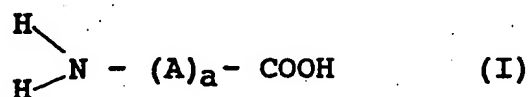
ESSAI	AGENT NUCLEANT	CONCENTRATION & en poids par rapport à la composition (x)	Tc °C
12	acide pyridine-carboxy- lique-4	1	123
13	DL-tryptophane	1	119,4
14	acide dihydroxy-2,6 isonicotinique	1	118,9
15	acide pipéridine-carbo- xylique-4	1	118,5
16	naphtaloylglycine	1	118
17	acide hydroxy-2 nicotinique	1	117,7
18	DL-proline	1	116,2
19	acide pyridine-dicarbo- xylique-2,3	1	117,2
20	DL-phénylalanine	1	117

REVENDICATIONS

1. Composition de résine synthétique polyoléfinique caractérisé en ce qu'elle contient au moins un composé choisi dans le groupe constitué par des amino-acides, des imido-acides et des acides pyridine-quinoléine- et acridine-carboxyliques.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dit composé est choisi dans le groupe constitué

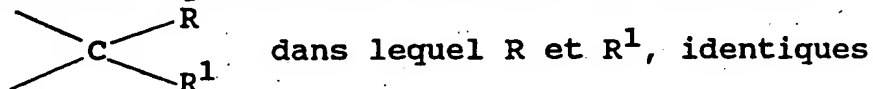
1/ par les amino-acides de formule



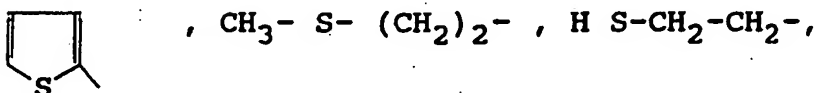
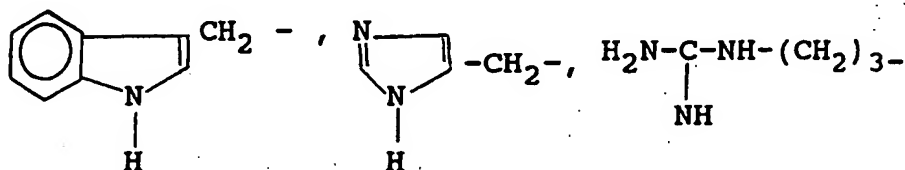
dans laquelle :

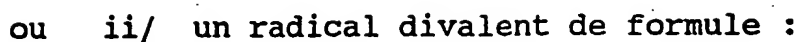
- A représente

i/ un reste hydrocarboné divalent de structure

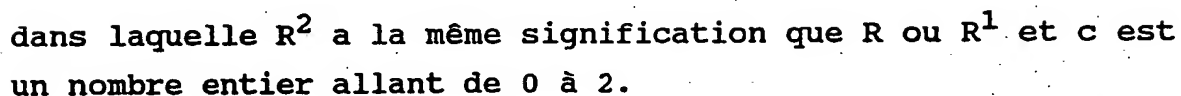


ou différents représentent des atomes d'hydrogène, des radicaux hydrocarbonés aliphatiques linéaires ou ramifiés ayant jusqu'à 20 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupements amino, carboxy, hydroxy, phényles ces derniers pouvant être substitués par des halogènes ou des groupements hydroxy; des radicaux phényles, des radicaux cyclohexyles, R¹ pouvant également représenter l'un des groupements :





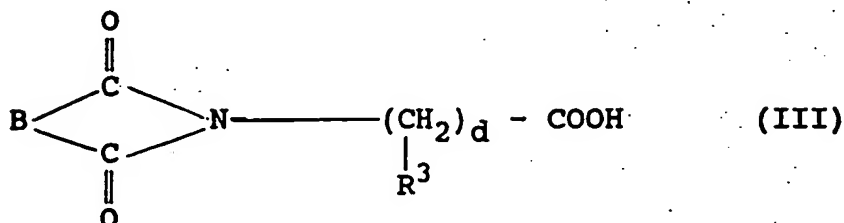
2 - les amino-acides de formule



3 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans laquelle les produits choisis sont :

- la DL-2-phénylglycine,
- la diphénylglycine,
- la DL-phénylalanine,
- la DL-proline,
- le DL-tryptophane,
- l'acide pipéridine-carboxylique-4.

4 - Composition selon la revendication 1 caractérise en ce que le composé est choisi dans le groupe des imidoacides de formule :



dans laquelle R^3 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié et ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cyclohexyle ;

d est un nombre entier allant de 1 à 12,

B représente un radical divalent de formule :



dans lesquels R^4 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène ;

x est un nombre entier allant de 1 à 4,

y est un nombre entier allant de 1 à 6.

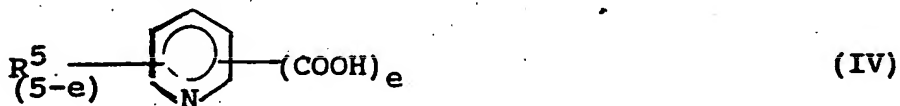
Quand x et y sont > 1, les différents radicaux représentés par R^4 peuvent être identiques ou différents.

5 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 4 dans laquelle les produits choisis sont :

- la phtaloylglycine
- l'hexahydrophthaloylglycine
- la naphtaloylglycine

6 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le composé est choisi dans le groupe constitué :

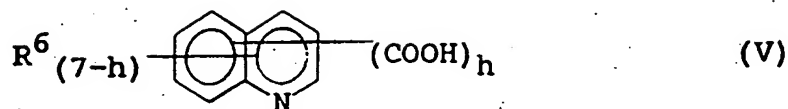
1. par les acides pyridine carboxyliques de formule



dans laquelle R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, benzyle, cyclopentyle, cyclohexyle, ou encore un atome d'halogène, un hydroxy, un groupement amino,

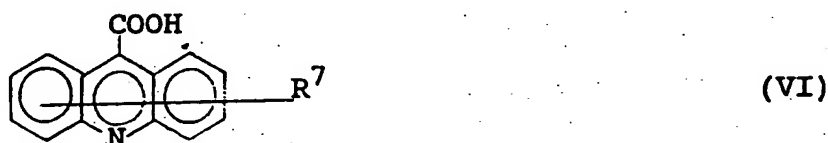
e est un nombre entier allant de 1 à 5, les différents radicaux représentés par R^5 lorsque $(5 - e)$ est > 1 pouvant être identiques ou différents.

2. par les acides quinoléine - carboxyliques de formule :



dans laquelle R^6 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un groupement hydroxy, h est un nombre entier allant de 1 à 3, les radicaux représentés par R^6 pouvant être identiques ou différents lorsque $(7-h)$ est supérieur à 1.

3. par les acides acridine-carboxyliques de formule :



dans laquelle R^7 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 6 atomes de carbone, un phényle, un groupement hydroxy.

7 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 6 dans laquelle les produits choisis sont :

- l'acide quinoléine-carboxylique-4,
- l'acide quinoléine-carboxylique-3,
- l'acide pyridine-carboxylique-4,
- l'acide dihydroxy-2,6 isonicotinique,
- l'acide hydroxy-2 nicotinique,
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,3.

8 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que la résine synthétique polyoléfinique est un homo- ou copolymère d' α oléfine ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

9 - Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que la résine synthétique polyoléfinique est un homopolymère du propylène.

10 - Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que la résine synthétique polyoléfinique est un copolymère d'éthylène et de propylène.

11 - Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que le copolymère de propylène-éthylène contient une proportion molaire d'éthylène allant de 0,5 % à 30 % et de préférence de 1 % à 5 %.

12 - Composition selon les revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle comprend 0,05 % à 5 % d'au moins un composé de formule I, II, III, IV, V et VI par rapport au poids de la résine polyoléfinique.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche**

FR 9000046
FA 436439

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 267 695 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Résumé * ---	1
A	US-A-3 563 971 (H.W. WOOD et al.) * Résumé * ---	1
A	EP-A-0 177 961 (PETROCHEMIE DANUBIA) * Résumé * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. C15)
		C 08 L C 08 K
Date d'achèvement de la recherche 01-10-1990		Examinateur GOOVAERTS R.E.

PO FORM 1500 00.82 (P0413)

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant